

27.07.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

097890818

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 2月29日

REC'D 03 OCT 2000

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-053481

WIPO

PCT

出 願 人  
Applicant (s):

三菱製紙株式会社

JP00/05028

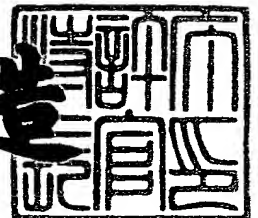
JU

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3073542

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P2657-01

【提出日】 平成12年 2月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社  
内

    【氏名】 塚田 英孝

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社  
内

    【氏名】 膝館 祥治

【特許出願人】

    【識別番号】 000005980

    【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社

    【代表者】 恩田 怡彦

    【電話番号】 03-3627-9360

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005289

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

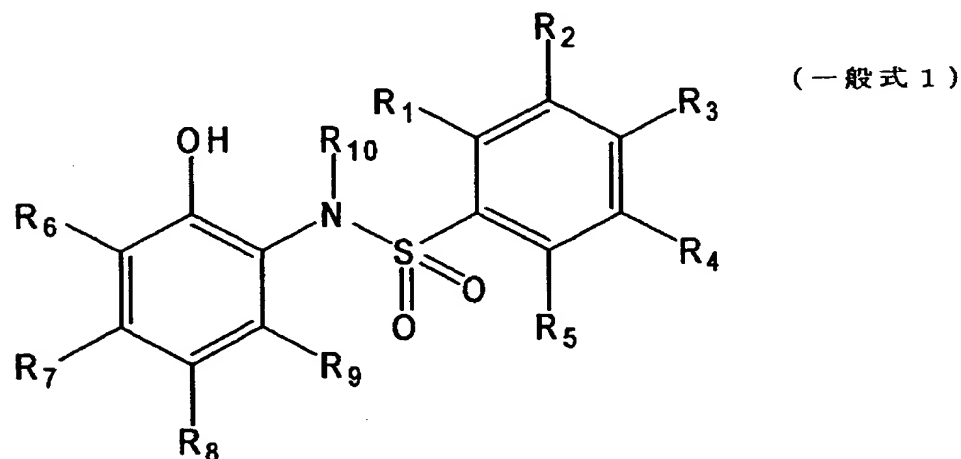
【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子受容性化合物並びに感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 構造式が一般式 1 で示される電子受容性化合物。

【化 1】



(式中、R 1 ～R 9 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキル基、ハロゲン原子、或いはアリール基を示し、また、R 1 ～R 5、R 6 ～R 9 の中から選ばれる任意の 2 つの基は互いに連結し環を形成しても良い。R 1 0 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、或いはアリール基を示す。)

【請求項 2】 該一般式 1 において、R 6 ～R 1 0 が水素原子であることを特徴とする請求項 1 記載の電子受容性化合物。

【請求項 3】 該一般式 1 における電子受容性化合物が、N- (2-ヒドロキシフェニル) -p-トルエンスルホンアミド、或いはN- (2-ヒドロキシフェニル) ベンゼンスルホンアミドであることを特徴とする請求項 2 記載の電子受容性化合物。

【請求項 4】 電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、一般式 1 で示される電子受容性化合物を少なくとも 1 種以上含有することを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 5】 該感熱記録層中にジフェニルメタン誘導体、安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、尿素誘導体から選ばれる少なくとも 1 種以上の電子受容性化合物と、一般式 1 で示される電子受容性化合物を少なくとも 1 種以上含有することを特徴とする請求項 4 記載の感熱記録材料。

【請求項 6】 該感熱記録層中に添加剤としてリン酸エステル誘導体を含むことを特徴とする請求項 4 ～ 5 いずれか記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は電子受容性化合物及び、それを用いた感熱記録材料に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

感熱記録材料は、一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体並びに、電子受容性の顕色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、染料前駆体と顕色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭 4 3 - 4 1 6 0 号公報、同 4 5 - 1 4 0 3 9 号公報などに開示されている。このような感熱記録材料は、比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機など広範囲の分野に利用されている。

【0 0 0 3】

特に近年は、ガス、水道、電気料金等の領収書、金融機関の A T M の利用明細書、各種レシートなど、財務関係の記録用紙にも感熱記録材料が用いられるようになっていく。

【0 0 0 4】

この様に感熱記録材料の用途、需要が多様多様に拡大する中、省電力、高速印字においても、十分な記録画像が得られる高い熱応答性を有する感熱記録材料が要求されるようになってきている。この熱応答性には、電子受容性化合物の特性

が大きく関わっている。

【 0 0 0 5 】

高い熱応答性の得られる電子受容性化合物として、特公平 5 - 1 3 0 7 1 号公報にスルホンアミド誘導体を用いることが記載されている。しかしながら、同号公報に例示されている 4 - アミノフェノール誘導体もしくは 3 - アミノフェノール誘導体では実用上十分な熱応答性が得られているとは言い難い。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これら問題点を解決し、熱応答性に優れた感熱記録材料を提供することを目的とした。

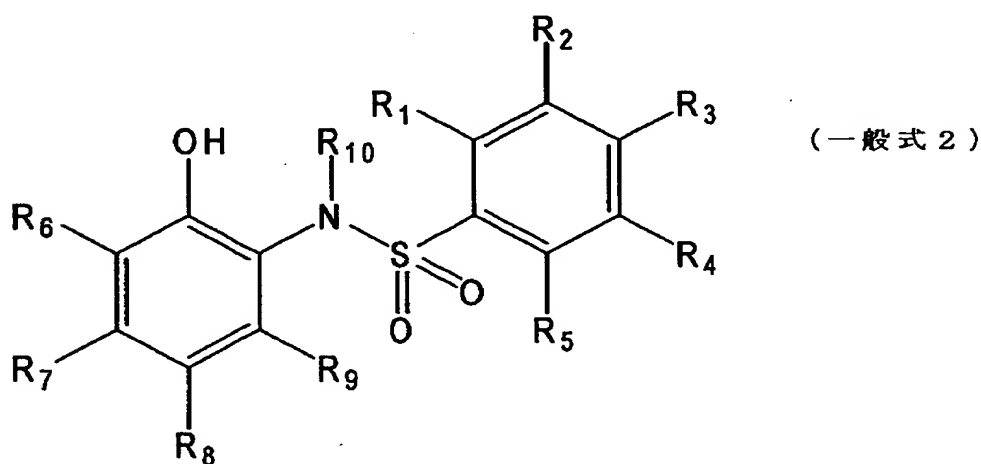
【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究した結果、課題を解決することができる本発明の電子受容性化合物および感熱記録材料を発明するに至った。

即ち、構造式が一般式 1 で示される電子受容性化合物である。

【化 2】



(式中、R 1 ～ R 9 は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アラルキル基、ハロゲン原子、或いはアリール基を示し、また、R 1 ～ R 5、R 6 ～ R 9 の中から選ばれる任意の 2 つの基は互いに連結し環を形成しても良い。R 1 0 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、或いはアリール

基を示す。)

【0008】

また、該一般式1において、R6～R10が水素原子であることを特徴とする電子受容性化合物である。

【0009】

また、該一般式1における電子受容性化合物が、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、或いはN-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミドであることを特徴とする電子受容性化合物である。

【0010】

また、電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、一般式1で示される電子受容性化合物を少なくとも1種以上含有することを特徴とする感熱記録材料である。

【0011】

また、該感熱記録層中にジフェニルメタン誘導体、安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、尿素誘導体から選ばれる少なくとも1種以上の電子受容性化合物と、一般式1で示される電子受容性化合物を少なくとも1種以上含有することを特徴とする感熱記録材料である。

【0012】

また、該感熱記録層中に添加剤としてリン酸エステル誘導体を含有することを特徴とする感熱記録材料である。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の内容を更に具体的に説明する。

【0014】

本発明に用いる支持体としては、紙が主として用いられるが、紙の他に各種織布、不織布、合成樹脂フィルム、合成樹脂ラミネート紙、合成紙、金属箔、蒸着シート、或いはこれらを貼り合わせ等で組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができる。

## 【 0 0 1 5 】

本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する染料前駆体を発色させる電子受容性化合物としては、一般式 1 で示されるスルホンアミド誘導体が用いられる。

## 【 0 0 1 6 】

具体的な例としては、N-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゼンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-p-トルエンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-p-エチルベンゼンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-p-メトキシベンゼンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-p-アリルベンゼンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-p-ベンジルベンゼンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-p-クロルベンゼンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-p-フェニルベンゼンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-N-メチル-ベンゼンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-N-メチル-p-トルエンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-N-エチル-ベンゼンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-N-アリル-ベンゼンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-N-アリル-p-トルエンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-N-ベンジル-ベンゼンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-N-ベンジル-p-トルエンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-1-ナフタレンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）-2-ナフタレンスルホンアミド、N-（1-ヒドロキシ-2-ナフチル）ベンゼンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシ-1-ナフチル）ベンゼンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシ-3-ナフチル）ベンゼンスルホンアミド、N-（1-ヒドロキシ-2-ナフチル）-p-トルエンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシ-1-ナフチル）-p-トルエンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシ-3-ナフチル）-p-トルエンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシ-1-ナフチル）-1-ナフタレンスルホンアミド、N-（2-ヒドロキシ-1-ナフチル）-2-ナフタレンスルホンアミド、等を挙げることができるが、本発明に係わるスルホンアミド誘導体

は、これに限定されるものではなく、また、これらのスルホンアミド誘導体は必要に応じて単独、或いは2種以上併用して使用することができる。

【0017】

これらのスルホンアミド誘導体は、2-アミノフェノール誘導体とベンゼンスルホニルクロリド誘導体から容易に合成することができる。

【0018】

スルホンアミド誘導体の中でもN-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミドと、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドが好ましく用いられる。これらは、電子受容性化合物としての特性以外にも、合成原料が容易に入手できること、経済性、収率等の点でも優れている。

【0019】

本発明の電子受容性化合物であるスルホンアミド誘導体、および本発明の感熱記録材料に用いられるスルホンアミド誘導体は、一般式1に示される様に2位にヒドロキシル基を有している。これまでに特公平5-13071等で報告されているスルホンアミド誘導体は、4位および3位にヒドロキシル基を有するもののみであり、一般式1に示される様なヒドロキシル基を2位に有するものは全く開示されていない。

【0020】

一般式1で示されるオルト位にヒドロキシ基を有するスルホンアミド誘導体を用いることにより特異的に高い熱応答性を実現することができる。

【0021】

本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する染料前駆体を発色させる電子受容性化合物としては、一般式1で示されるスルホンアミド誘導体とともに、その特性を損なわない範囲で他の電子受容性化合物を併用することができる。

【0022】

具体的な電子受容性化合物の例としては、

(1) スルホンアミド系：N-(3-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフ



エニル) - p-トルエンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) - p-エチルベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) - p-エチルベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) - p-メトキシベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) - p-メトキシベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) - p-アリルベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) - p-アリルベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) - p-ベンジルベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) - p-ベンジルベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) - p-クロルベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) - p-クロルベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) - p-フェニルベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) - p-フェニルベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) - N-メチル-ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) - N-メチル-ベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) - N-メチル-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) - N-メチル-p-トルエンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) - N-エチル-ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) - N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) - N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) - N-ベンジル-ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) - N-ベンジル-ベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) - N-ベンジル-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) - N-ベンジル-p-トルエンスルホンアミド、N-(2, 4-ジヒドロキシフェニル) - ベンゼンスルホンアミド、N-(2, 4-ジヒドロキシフェニル) - p-トルエンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) - 1-ナフタレンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) - 1-ナフタレンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) - 2-ナフタレンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) - 2-ナフタレンスルホンアミド、N-ブチル-N-(4-ヒ

ドロキシフェニル)メタンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)エタンスルホンアミド、N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)エタンスルホンアミド、N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)エタンスルホンアミド、N-ブチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)エタンスルホンアミド、N-メチル-N-(3-ヒドロキシフェニル)エタンスルホンアミド、N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロパンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)ブタンスルホンアミド、N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)ブタンスルホンアミド、N-ブチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)ブタンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)ブタンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)ヘキサンスルホンアミド、N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)エタンスルホンアミド、N-ブチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンスルホンアミド等

【0023】

(2) ジフェニルメタン誘導体：2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸エチル、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-ジエチルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-ジブチルエタン等

【0024】

(3) 安息香酸誘導体：4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸イソブチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸メチルベンジル等、特開平11-322727号公報、国際公開WO99/51444号公報等に記載のヒドロキシ安息香酸化合物、

【0025】

(4) サリチル酸誘導体：4-n-オクチルオキシサリチル酸亜鉛、4-n-

ブチルオキシサリチル酸亜鉛等の特開平6-127131号報記載のサリチル酸誘導体、3, 5-ジ ( $\alpha$ -メチルベンジル) サリチル酸亜鉛、5-モノ ( $\alpha$ -メチルベンジル) サリチル酸亜鉛等の特開平6-286303号公報記載のサリチル酸誘導体、4-n-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸亜鉛等の特開平9-315011号公報、特開平10-250237号公報記載のサリチル酸誘導体、4- $\beta$ -p-メトキシフェノキシエトキシサリチル酸、4- $\beta$ -p-メトキシフェノキシエトキシサリチル酸亜鉛、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛等の特開昭62-169681号公報、特開昭63-22683号公報、特開昭63-95977号公報記載のサリチル酸誘導体、サリチル酸アミド、サリチル酸アニリド等のサリチル酸アミド誘導体、

## 【0026】

(5) 尿素誘導体：4, 4'-ビス (p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ) ジフェニルメタン、4, 4'-ビス (p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ) ジフェニル尿素等の特開平7-47772号公報、特開平7-149050号公報、特開平10-44618号公報記載の尿素誘導体、N-(3-スルホニルアミノフェニル)-N'-フェニルウレア、N-(4-スルホニルアミノフェニル)-N'-フェニルウレア等の特開平7-304727号公報、特開平10-315634号公報、特開平11-170706号公報記載の尿素誘導体、N-ベンゼンスルホニル-p-(フェニルウレイン) ベンズアミド、N-ベンゼンスルホニル-p-(フェニルチオウレイレン) ベンズアミド、N-フェニル-N'-(p-ベンゾイルアミノスルホニル) フェニルウレア、N-フェニル-N'-(p-ベンゾイルアミノスルホニル) フェニルチオウレア等、特開平10-315634号公報、特開平11-208123号公報記載の尿素誘導体、3-(フェニルカルバモイルスルファモイル) カルバニリド、3-(フェニルカルバモイルスルファモイル) チオカルバニリド、2-(フェニルカルバモイルスルファモイル) カルバニリド、2-(フェニルカルバモイルスルファモイル) チオカルバニリド、4-(フェニルカルバモイルスルファモイル) カルバニリド、4-(フェニルカルバモイルスルファモイル) チオカルバニリド、N-

(3-(N'-メチルチオウレイド)フェニルスルホニル)-N'-フェニルウレア等の特開平11-245524号公報、特開平11-254836号公報、特開平11-263067号公報記載の尿素誘導体、4,4'-ビス(2-(フェニルカルバモイルアミノ)フェニル)スルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、4,4'-ビス(4-(フェニルカルバモイルアミノ)フェニル)スルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン等、特開平11-263071号公報記載の尿素誘導体、特開平11-198528号公報、特開平11-198533号公報、特開平11-227327号公報記載のイソシアナートアダクト体化合物等を挙げることができる。また、これらの電子受容性化合物は必要に応じて単独、或いは2種以上併用して使用することができる。

## 【0027】

また、本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する添加剤として、リン酸エステル誘導体が用いられる。これにより、より優れた熱応答性を得ることができる。

## 【0028】

具体的なリン酸エステル誘導体の例としては、ジフェニルホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ホスフェート、ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート、ビス(4-クロロフェニル)ホスフェート、ビス(ベンジルオキシフェニル)ホスフェート、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート、ジメチルオキシホスフェート、ジエチルオキシホスフェート、ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスフェート及び、それらの塩等を挙げることができるが、本発明に係わるリン酸エステル誘導体は、これに限定されるものではなく、また必要に応じて単独、或いは2種類以上併用して使用することができる。この中でも特に、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェートが好ましく用いられる。

## 【0029】

本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体としては、一般に感圧記録材料や、感熱記録材料に用いられてい

るものに代表されるが、特に限定されるものではない。

【 0 0 3 0 】

具体的な染料前駆体の例としては、

(1) トリアリールメタン系化合物：3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) - 6-ジメチルアミノフタリド (クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) - 3- (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) - 3- (2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) - 3- (2-フェニルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) - 5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) - 6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (9-エチルカルバゾール-3-イル) - 5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (2-フェニルインドール-3-イル) - 5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3- (1-メチルピロール-2-イル) - 6-ジメチルアミノフタリド等、

【 0 0 3 1 】

(2) ジフェニルメタン系化合物：4, 4'-ビス (ジメチルアミノフェニル) ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等、

【 0 0 3 2 】

(3) キサンテン系化合物：ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7- (3, 4-ジクロロアニリノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-7- (2-クロロアニリノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等、

## 【0033】

(4) チアジン系化合物：ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等、

## 【0034】

(5) スピロ系化合物：3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3, 3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等を挙げることができる。またこれらの染料前駆体は必要に応じて単独、或いは2種以上併用して使用することができる。

## 【0035】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層は、その熱応答性を向上させるために、熱可融性物質を含有させることができる。この場合、60℃～180℃の融点を持つものが好ましく、特に80℃～140℃の融点を持つものがより好ましく用いられる。

## 【0036】

具体的な例としては、ステアリン酸アミド、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、N-ステアリルスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、N-ステアリル尿素、ベンジル-2-ナフチルエーテル、m-ターフェニル、4-ベンジルビフェニル、2, 2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチ

ルエーテル、 $\alpha$ 、 $\alpha'$  - ジフェノキシキシレン、ビス (4 - メトキシフェニル) エーテル、アジピン酸ジフェニル、蔞酸ジベンジル、蔞酸ジ (4 - クロルベンジル) エステル、蔞酸ジ (4 - メチルベンジル) エステル、1, 2 - ビス (3 - メチルフェノキシ) エタン、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、ベンゼンスルホン酸フェニルエステル、ビス (4 - アリルオキシフェニル) スルホン、4 - アセチルアセトフェノン、アセト酢酸アニリド類、脂肪酸アニリド類、等公知の熱可融性物質が挙げられる。これらの化合物は単独、或いは2種以上併用して使用することもできる。また、十分な熱応答性を得るためには、感熱記録層の総固形分中、熱可融性物質が5～50重量%を占めることが好ましい。

## 【0037】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層は、各発色成分を微粉碎して得られる各々の水性分散液とバインダーなどを混合し、支持体上に塗工、乾燥することにより得られる。感熱記録層の層構成は、単一であっても、或いは多層であってもよい。

## 【0038】

感熱記録層に用いられるバインダーとしては、通常の塗工で用いられる種々のバインダーを用いることができる。

## 【0039】

具体的には、デンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性バインダー、およびスチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル/アクリル酸エステル共重合体、

エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどの水分散性バインダー等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

#### 【 0 0 4 0 】

感熱記録層には、顔料として、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素－ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料を使用することができる。

#### 【 0 0 4 1 】

また、感熱記録層には、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止等の目的から、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、パラフィン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン、カスターワックスなどの滑剤、耐光性向上等の目的から、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、分散・湿潤剤として、アニオン性、ノニオン性の高分子量のものを含む界面活性剤、更には蛍光染料、消泡剤等が必要に応じて添加される。

#### 【 0 0 4 2 】

感熱記録層の形成方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の技術に従って形成することができる。具体的な例としては、各種印刷方式をはじめ、エアナイフ塗工、ロッドブレード塗工、バー塗工、ブレード塗工、グラビア塗工、カーテン塗工、Eバー塗工などの方法により塗液を支持体に塗工し、乾燥により感熱記録層を形成させることができる。

#### 【 0 0 4 3 】

感熱記録層の塗工量は、通常染料前駆体の塗工量で  $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$  が適当である。 $0.1 \text{ g/m}^2$  よりも少量である場合には十分な記録画像が得られず、また、 $2.0 \text{ g/m}^2$  を越えて多くても、熱応答性の向上が見られず、経済的にも不利である。



## 【 0 0 4 4 】

本発明の感熱記録材料は、必要に応じて支持体と感熱記録層の間に単層、或いは複数層の顔料あるいは樹脂からなるアンダーコート層を1層以上設けることができる。本発明における感熱記録材料がアンダーコート層を設けたものである場合、そのアンダーコート層の塗工量は、 $1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $3 \sim 20 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

アンダーコート層の顔料として、一般的には焼成カオリンが用いられるが、それ以外にもケイソウ土、タルク、カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料を用いることができる。

## 【 0 0 4 6 】

アンダーコート層の樹脂としては、通常の塗工で用いられる種々の水溶性樹脂または水分散性樹脂を用いることができる。例えば、デンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性樹脂、およびスチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル/アクリル酸エステル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン/アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン等の水分散性

樹脂等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

本発明の感熱記録材料は、感熱記録層を設けた後、更にその上に水溶性樹脂または水分散性樹脂を主成分とする保護層を1層以上設けて、画像保存性を向上させることができる。また、電子線、紫外線により皮膜を形成する樹脂を使用してもよい。保護層の乾燥塗工量は $0.2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【 0 0 4 8 】

保護層の水溶性樹脂または水分散性樹脂としては、従来公知の水溶性高分子または水分散性樹脂から適宜選択される。即ち、水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、デンプンまたはその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン、キトサンの酸中和物等を用いることができる。

【 0 0 4 9 】

水分散性樹脂としては、例えば、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン等を用いることができる。

【 0 0 5 0 】

保護層には、記録走行性、筆記性等を向上させる目的で、顔料を含有させることが可能である。顔料の具体例としては、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成

カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料を使用することができる。

【0051】

また、保護層には、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止等記録走行性向上の目的から、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、パラフィン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン、カスターワックス等の滑剤が必要に応じて添加される。

【0052】

アンダーコート層、保護層の形成方法も、特に限定されるものではなく、従来公知の技術に従って形成することができる。具体的な例としては、各種印刷方式をはじめ、エアナイフ塗工、ロッドブレード塗工、バー塗工、ブレード塗工、グラビア塗工、カーテン塗工、Eバー塗工等の方法により塗液を塗工し、乾燥により形成させることができる。

【0053】

また、必要に応じて、アンダーコート層塗工後、感熱記録層塗工後、または保護層塗工後にスーパーカレンダー処理をし、画質を向上させることもできる。

【0054】

【実施例】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、実施例中に示す部数は、いずれも重量基準である。

【0055】

実施例 1

N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドの合成

攪拌機を付けたフラスコ内に、2-アミノフェノール 10.9 g、トリエチルアミン 10.1 g、アセトン 100 ml を仕込み、氷冷下で p-トルエンスルホ

ニルクロリド 19.1 g のアセトン 50 ml 溶液を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、室温で反応混合物を 2 時間攪拌ののち、氷水 500 ml へ投入した。析出した結晶を濾取、水洗した。得られた結晶を酢酸エチル／*n*-ヘキサンの混合溶媒から再結晶したところ目的物 13.0 g を得た。融点 140.0℃。

## 【0056】

## 実施例 2

## N-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゼンスルホンアミドの合成

攪拌機を付けたフラスコ内に、2-アミノフェノール 10.9 g、トリエチルアミン 10.1 g、アセトン 100 ml を仕込み、氷冷下でベンゼンスルホンクロリド 17.7 g のアセトン 50 ml 溶液を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、室温で反応混合物を 2 時間攪拌ののち、氷水 500 ml へ投入した。析出した結晶を濾取、水洗した。得られた結晶を酢酸エチル／*n*-ヘキサンの混合溶媒から再結晶したところ目的物 11.0 g を得た。融点 140.0℃。

## 【0057】

## 実施例 3

## N-(2-ヒドロキシフェニル)-2-ナフタレンスルホンアミドの合成

攪拌機を付けたフラスコ内に、2-アミノフェノール 10.9 g、トリエチルアミン 10.1 g、アセトン 100 ml を仕込み、氷冷下で 2-ナフタレンスルホンクロリド 22.7 g のアセトン 50 ml 溶液を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、室温で反応混合物を 2 時間攪拌ののち、氷水 500 ml へ投入した。析出した結晶を濾取、水洗した。得られた結晶を酢酸エチル／*n*-ヘキサンの混合溶媒から再結晶したところ目的物 15.0 g を得た。融点 136.0℃。

## 【0058】

## (1) 感熱塗工液の調製

## &lt;分散液の調製&gt;

以下の方法により、分散液 A～W を調製した。

## 【0059】

## &lt;分散液 A&gt;

3-(N, N-ジブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 20

0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g、水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1  $\mu$  m になるまで粉砕した。

【 0 0 6 0 】

<分散液 B>

N - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) ベンゼンスルホンアミド 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7  $\mu$  m になるまで粉砕した。

【 0 0 6 1 】

<分散液 C>

N - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) - p - トルエンスルホンアミド 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7  $\mu$  m になるまで粉砕した。

【 0 0 6 2 】

<分散液 D>

N - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) - N - メチル - p - トルエンスルホンアミド 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7  $\mu$  m になるまで粉砕した。

【 0 0 6 3 】

<分散液 E>

N - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - ナフタレンスルホンアミド 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7  $\mu$  m になるまで粉砕した。

【 0 0 6 4 】

<分散液 F>

N - ( 2 - ヒドロキシ - 1 - ナフチル ) - 1 - ナフタレンスルホンアミド 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7  $\mu$  m になるまで粉砕した。

## 【 0 0 6 5 】

## &lt;分散液 G&gt;

N - ( 3 - ヒドロキシフェニル ) - p - トルエンスルホンアミド 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g 、 水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7  $\mu$  m になるまで粉碎した。

## 【 0 0 6 6 】

## &lt;分散液 H&gt;

N - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - p - トルエンスルホンアミド 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g 、 水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7  $\mu$  m になるまで粉碎した。

## 【 0 0 6 7 】

## &lt;分散液 I&gt;

2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g 、 水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7  $\mu$  m になるまで粉碎した。

## 【 0 0 6 8 】

## &lt;分散液 J&gt;

2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 2 - フェニルエタン 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g 、 水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7  $\mu$  m になるまで粉碎した。

## 【 0 0 6 9 】

## &lt;分散液 K&gt;

1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) シクロヘキサン 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g 、 水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7  $\mu$  m になるまで粉碎した。

## 【 0 0 7 0 】

## &lt;分散液 L&gt;

4 - ヒドロキシ安息香酸ベンジル 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g 、 水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均

粒子径が 0.7  $\mu$ m になるまで粉碎した。

【0071】

<分散液M>

ヒドロキシ安息香酸縮合物（商品名K5、旭電化製）200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7  $\mu$ m になるまで粉碎した。

【0072】

<分散液N>

4-n-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸亜鉛200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7  $\mu$ m になるまで粉碎した。

【0073】

<分散液O>

サリチル酸アニリド200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7  $\mu$ m になるまで粉碎した。

【0074】

<分散液P>

4- $\beta$ -p-メトキシフェノキシエトキシサリチル酸亜鉛200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7  $\mu$ m になるまで粉碎した。

【0075】

<分散液Q>

4,4'-ビス（p-トルエンスルホンカルボニルアミノ）ジフェニルメタン200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7  $\mu$ m になるまで粉碎した。

【0076】

<分散液R>

N - ( 3 - ( N' - メチルチオウレイド ) フェニルスルホニル ) - N' - フェニルウレア 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g、水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0. 7  $\mu$  m になるまで粉碎した。

【 0 0 7 7 】

<分散液 S>

3 - ( フェニルカルバモイルスルファモイル ) カルバニリド 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g、水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0. 7  $\mu$  m になるまで粉碎した。

【 0 0 7 8 】

<分散液 T>

N - ( 3 - スルホニルアミノベンゼン ) - N' - フェニルウレア 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g、水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0. 7  $\mu$  m になるまで粉碎した。

【 0 0 7 9 】

<分散液 U>

ナトリウム - 2, 2' - メチレンビス ( 4, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェニル ) ホスフェート 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0. 7  $\mu$  m になるまで粉碎した。

【 0 0 8 0 】

<分散液 V>

ベンジル - 2 - ナフチルエーテル 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g、水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0. 7  $\mu$  m になるまで粉碎した。

【 0 0 8 1 】

<分散液 W>

水酸化アルミニウム 2 0 0 g を 1 % ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液 2 0 0 g、水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ホモミキサーで 1 0 分間攪拌した。



## 【0082】

## 実施例 4

これら分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、感熱塗工液濃度が15%水溶液になるように添加水を加え、充分攪拌して感熱記録層塗液を調製した。

分散液 A	30 部
分散液 B	70 部
分散液 V	100 部
分散液 W	50 部
40%ステアリン酸亜鉛分散液	10 部
10%完全鹼化PVA水溶液	40 部

## 【0083】

## (2) 感熱塗工用紙の作製

下記の配合よりなる塗工液を坪量 $40\text{ g/m}^2$ の上質紙に固形分塗抹量として $10\text{ g/m}^2$ になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

焼成カオリン	100 部
50%スチレンブタジエン系ラテックス	24 部
水	200 部

## 【0084】

## (3) 感熱記録材料の作製

(1) で作製した感熱塗工液を (2) で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆体の塗工量で $0.3\text{ g/m}^2$ になる様に塗工、乾燥して感熱記録材料を作製した。

## 【0085】

## 実施例 5

実施例 4 の分散液 B を分散液 C に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

## 【0086】

## 実施例 6

実施例 4 の分散液 B を分散液 D に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感

熱記録材料を得た。

【0087】

実施例 7

実施例 4 の分散液 B を分散液 E に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【0088】

実施例 8

実施例 4 の分散液 B を分散液 F に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【0089】

実施例 9

実施例 4 の分散液 B を分散液 C と分散液 I に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 C 35 部

分散液 I 35 部

【0090】

実施例 10

実施例 4 の分散液 B を分散液 C と分散液 J に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 C 35 部

分散液 J 35 部

【0091】

実施例 11

実施例 4 の分散液 B を分散液 C と分散液 K に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 C 35 部

分散液 K 35 部

【0092】

実施例 12

実施例 4 の分散液 B を分散液 C と分散液 L に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 C 3 5 部

分散液 L 3 5 部

【 0 0 9 3 】

実施例 1 3

実施例 4 の分散液 B を分散液 C と分散液 M に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 C 3 5 部

分散液 M 3 5 部

【 0 0 9 4 】

実施例 1 4

実施例 4 の分散液 B を分散液 C と分散液 N に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 C 3 5 部

分散液 N 3 5 部

【 0 0 9 5 】

実施例 1 5

実施例 4 の分散液 B を分散液 C と分散液 O に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 C 3 5 部

分散液 O 3 5 部

【 0 0 9 6 】

実施例 1 6

実施例 4 の分散液 B を分散液 C と分散液 P に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 C 3 5 部

分散液 P 3 5 部

【 0 0 9 7 】

実施例 1 7

実施例 4 の分散液 B を分散液 C と分散液 Q に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 C	3 5 部
分散液 Q	3 5 部

【 0 0 9 8 】

実施例 1 8

実施例 4 の分散液 B を分散液 C と分散液 R に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 C	3 5 部
分散液 R	3 5 部

【 0 0 9 9 】

実施例 1 9

実施例 4 の分散液 B を分散液 C と分散液 S に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 C	3 5 部
分散液 S	3 5 部

【 0 1 0 0 】

実施例 2 0

実施例 4 の分散液 B を分散液 C と分散液 T に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 C	3 5 部
分散液 T	3 5 部

【 0 1 0 1 】

実施例 2 1

実施例 4 に分散液 U を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 U	3 . 5 部
-------	---------

【 0 1 0 2 】

## 実施例 2 2

実施例 5 に分散液 U を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 5 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 U

3. 5 部

【 0 1 0 3 】

## 実施例 2 3

実施例 4 の分散液 B を分散液 C と分散液 K に、下記に示す添加量へ置き換え、分散液 U を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 C

3 5 部

分散液 K

3 5 部

分散液 U

3. 5 部

【 0 1 0 4 】

## 比較例 1

実施例 4 の分散液 B を分散液 G に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 1 0 5 】

## 比較例 2

実施例 4 の分散液 B を分散液 H に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 1 0 6 】

## 比較例 3

実施例 4 の分散液 B を分散液 I に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 1 0 7 】

## 比較例 4

実施例 4 の分散液 B を分散液 J に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 1 0 8 】

比較例 5

実施例 4 の分散液 B を分散液 K に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 1 0 9 】

比較例 6

実施例 4 の分散液 B を分散液 L に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 1 1 0 】

比較例 7

実施例 4 の分散液 B を分散液 M に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 1 1 1 】

比較例 8

実施例 4 の分散液 B を分散液 N に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 1 1 2 】

比較例 9

実施例 4 の分散液 B を分散液 O に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 1 1 3 】

比較例 1 0

実施例 4 の分散液 B を分散液 P に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 1 1 4 】

比較例 1 1

実施例 4 の分散液 B を分散液 Q に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 1 1 5 】

比較例 1 2

実施例 4 の分散液 B を分散液 R に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 1 1 6 】

比較例 1 3

実施例 4 の分散液 B を分散液 S に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 1 1 7 】

比較例 1 4

実施例 4 の分散液 B を分散液 T に置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 1 1 8 】

比較例 1 5

実施例 4 の分散液 B を分散液 G と分散液 I に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 G 3 5 部

分散液 I 3 5 部

【 0 1 1 9 】

比較例 1 6

実施例 4 の分散液 B を分散液 G と分散液 J に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 G 3 5 部

分散液 J 3 5 部

【 0 1 2 0 】

比較例 1 7

実施例 4 の分散液 B を分散液 G と分散液 K に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 G 3 5 部

分散液 K 3 5 部

【 0 1 2 1 】

比較例 1 8

実施例 4 の分散液 B を分散液 G と分散液 L に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 G 3 5 部

分散液 L 3 5 部

【 0 1 2 2 】

比較例 1 9

実施例 4 の分散液 B を分散液 G と分散液 M に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 G 3 5 部

分散液 M 3 5 部

【 0 1 2 3 】

比較例 2 0

実施例 4 の分散液 B を分散液 G と分散液 N に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 G 3 5 部

分散液 N 3 5 部

【 0 1 2 4 】

比較例 2 1

実施例 4 の分散液 B を分散液 G と分散液 O に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 G 3 5 部

分散液 O 3 5 部

【 0 1 2 5 】

比較例 2 2

実施例 4 の分散液 B を分散液 G と分散液 P に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 G 3 5 部

分散液 P 3 5 部



【 0 1 2 6 】

比較例 2 3

実施例 4 の分散液 B を分散液 H と分散液 I に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 H	3 5 部
分散液 I	3 5 部

【 0 1 2 7 】

比較例 2 4

実施例 4 の分散液 B を分散液 H と分散液 P に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 H	3 5 部
分散液 P	3 5 部

【 0 1 2 8 】

比較例 2 5

実施例 4 の分散液 B を分散液 H と分散液 Q に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 H	3 5 部
分散液 Q	3 5 部

【 0 1 2 9 】

比較例 2 6

実施例 4 の分散液 B を分散液 H と分散液 R に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 H	3 5 部
分散液 R	3 5 部

【 0 1 3 0 】

比較例 2 7

実施例 4 の分散液 B を分散液 H と分散液 S に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 H	3 5 部
-------	-------

分散液 S

3 5 部

【 0 1 3 1 】

比較例 2 8

実施例 4 の分散液 B を分散液 H と分散液 T に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 H

3 5 部

分散液 T

3 5 部

【 0 1 3 2 】

以上の実施例 4 ～ 2 3、比較例 1 ～ 2 8 で作製した感熱記録材料を感熱塗工面のベック平滑度が 3 0 0 ～ 8 0 0 秒になるようにカレンダー処理した後、以下の評価に供した。評価結果を表 1、表 2 に示す。

【 0 1 3 3 】

〔熱応答性〕

大倉電機製ファクシミリ試験機 T H - P M D を用いて印字テストを行った。ドット密度 8 ドット / m m、ヘッド抵抗 1 6 8 5  $\Omega$  のサーマルヘッドを使用し、ヘッド電圧 2 1 V、パルス幅 1 . 0 m s e c で通電して印字し、発色濃度をマクベス R D - 9 1 8 型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。数値の大きい方が熱応答性に優れる。

【 0 1 3 4 】

【表 1】

	熱応答性		熱応答性
実施例 4	1.26	実施例 14	1.25
実施例 5	1.28	実施例 15	1.30
実施例 6	1.24	実施例 16	1.23

実施例7	1.25	実施例17	1.22
実施例8	1.23	実施例18	1.19
実施例9	1.34	実施例19	1.22
実施例10	1.30	実施例20	1.23
実施例11	1.33	実施例21	1.28
実施例12	1.36	実施例22	1.31
実施例13	1.20	実施例23	1.36

【 0 1 3 5 】

【表 2】

	熱応答性		熱応答性
比較例1	1.08	比較例16	1.12
比較例2	1.10	比較例17	1.10
比較例3	1.15	比較例18	1.14
比較例4	1.10	比較例19	0.86
比較例5	1.08	比較例20	1.00

比較例6   1.16	比較例21   1.15	
比較例7   0.76	比較例22   0.97	
比較例8   0.93	比較例23   1.11	
比較例9   1.14	比較例24   0.98	
比較例10   0.90	比較例25   1.04	
比較例11   0.95	比較例26   0.79	
比較例12   0.74	比較例27   0.89	
比較例13   0.83	比較例28   0.93	
比較例14   0.86		
比較例15   1.10		

## 【0136】

上記表1、表2から明らかなごとく、実施例4～23は比較例1～28に比べ熱応答性に優れる。これは、電子受容性化合物として一般式1で示されるスルホンアミド誘導体を含有していることに因る。

## 【0137】

実施例9は比較例3に比べ、実施例10は比較例4に比べ、実施例11は比較例5に比べ、実施例12は比較例6に比べ、実施例13は比較例7に比べ、実施例14は比較例8に比べ、実施例15は比較例9に比べ、実施例16は比較例10に比べ、実施例17は比較例11に比べ、実施例18は比較例12に比べ、実

施例 1 9 は比較例 1 3 に比べ、実施例 2 0 は比較例 1 4 に比べ熱応答性に優れる。これは、実施例 9 ～ 2 0 が、電子受容性化合物として一般式 1 で示されるスルホンアミド誘導体を併用していることに因る。

【 0 1 3 8 】

実施例 4 は実施例 2 1 に比較して、実施例 5 は実施例 2 2 に比較して、実施例 1 1 は実施例 2 3 に比較して、より高い熱応答性が得られている。これは、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含有していることに因る。

【 0 1 3 9 】

【発明の効果】

電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、一般式 1 で示される電子受容性化合物を少なくとも 1 種以上含有することにより、熱応答性に優れた感熱記録材料を得ることが可能になる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱応答性に優れた感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、特定の電子受容性化合物を少なくとも1種以上含有することにより、熱応答性に優れた感熱記録材料を得ることが可能になる。特定の電子受容性化合物としては、N-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド等が挙げられる。

【選択図】 無し

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005980]

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号  
氏 名 三菱製紙株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**